



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2002-0079926
Application Number

출원 년 월 일 : 2002년 12월 14일
Date of Application DEC 14, 2002

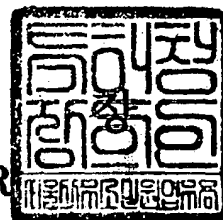
출원인 : 주식회사 하이닉스반도체
Applicant(s) Hynix Semiconductor Inc.



2003 년 05 월 21 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서		
【권리구분】	특허		
【수신처】	특허청장		
【제출일자】	2002.12.14		
【국제특허분류】	H01L		
【발명의 명칭】	포토레지스트 조성물		
【발명의 영문명칭】	Photoresist composition		
【출원인】			
【명칭】	주식회사 하이닉스반도체		
【출원인코드】	1-1998-004569-8		
【대리인】			
【성명】	이후동		
【대리인코드】	9-1998-000649-0		
【포괄위임등록번호】	1999-058167-2		
【대리인】			
【성명】	이정훈		
【대리인코드】	9-1998-000350-5		
【포괄위임등록번호】	1999-054155-9		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	이근수		
【성명의 영문표기】	LEE, Geun Su		
【주민등록번호】	620124-1094217		
【우편번호】	604-070		
【주소】	부산광역시 사하구 감천1동 363-2		
【국적】	KR		
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대 리인 이후 동 (인) 대리인 이정훈 (인)		
【수수료】			
【기본출원료】	14	면	29,000 원
【가산출원료】	0	면	0 원

1020020079926

출력 일자: 2003/5/22

【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	0	항	0	원
【합계】	29,000			원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통			

【요약서】**【요약】**

본 발명은 157nm 파장의 광원에 대한 광흡수 저하제로서의 테트라이소프로필 메틸렌 다이포스포네이트 (tetraisopropyl methylene diphosphonate) 및 이를 포함하는 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 화학증폭형 포토레지스트 조성물에 테트라이소프로필 메틸렌 다이포스포네이트가 첨가된 본 발명의 조성물은 157nm 파장의 광원에 대한 흡광도가 매우 낮아 VUV (vacuum ultraviolet)용 포토레지스트 조성물로 유용하게 사용될 수 있다.

【대표도】

도 1

【명세서】**【발명의 명칭】**

포토레지스트 조성물{Photoresist composition}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 1 및 비교예 1의 결과를 나타낸 그래프.

도 2는 실시예 2의 결과를 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <3> 본 발명은 200nm 이하 파장의 광원에 대한 흡광도가 낮은 포토레지스트 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 포토레지스트 조성물에 테트라이소프로필 메틸렌 다이포스포네이트 (tetraisopropyl methylene diphosphonate; 이하 "TIMD"라 약칭함)를 첨가함으로써 157nm 파장의 광원에 대한 흡광도를 크게 낮춘 VUV (vacuum ultraviolet)용 포토레지스트 조성물에 관한 것이다.
- <4> VUV용 감광막으로 이용되기 위해서는 157nm 파장에서 광흡수도가 낮아야 하고, 에칭 내성과 기판에 대한 접착성이 우수하여야 하며, 2.38wt% 및 2.6wt% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 (TMAH) 수용액으로 현상이 가능해야 하는 등의 많은 요건을 충족시켜야 한다.
- <5> 현재까지의 주된 연구방향은 193nm 에서 높은 투명성이 있으며, 에칭 내성이 KrF용 PR 수지인 노볼락 수지와 같은 수준의 수지를 탐색하는 것이었다. 그러나 대부분의 이

들 레지스트들은 157nm의 파장 영역에서 강한 흡광도를 보이므로 VUV용 레지스트로서는 부적합하다.

<6> 이를 보완하기 위하여 플루오린 및 실리콘을 포함하는 레지스트를 개발하는 연구가 집중적으로 행해지고 있으나 이들은 각각 다음과 같은 단점을 지닌다. 플루오린을 포함하는 폴리에틸렌, 폴리아크릴레이트계 수지의 경우 에칭 내성이 약하고, TMAH 수용액에서 용해도가 낮아 현상이 어려우며, 실리콘 기판에 대한 접착력이 크게 떨어지는 단점이 있다. 그리고, 플루오린을 포함하는 화합물들은 끓는점이 낮아 대부분 상온에서 가스 상태이며, 유독성이 강하기 때문에 취급이 까다롭다는 문제점 또한 가지고 있다. 한편, 실리콘을 포함하는 감광제의 경우는 식각시 불산-산소 처리와 같은 2단계 처리가 요구될 뿐만 아니라, 처리후에 불산을 완벽하게 제거하기가 어렵다. 또한 실리콘을 포함하는 감광제의 경우 노광시 기체가 발생하는 현상 (outgassing)에 의하여 스캐너 (scanner) 및 스테퍼 (stepper)의 렌즈 손상이 심각한 상황이다. 즉, 노광에 의해 기체화된 실리콘이 공기와 반응하여 SiO_2 로 변하고, 이들이 렌즈에 증착될 경우 현재로서는 제거할 수 있는 방법이 없고, 매우 고가인 스캐너와 스테퍼의 렌즈를 자주 교체할 수도 없다는 문제점이 있다.

<7> 현재, 현상액에 대하여 우수한 용해 특성을 보이는, 플루오린을 포함하는 폴리에틸렌, 폴리아크릴레이트계 수지가 등장하여 포토레지스트로서의 가능성을 보이고 있기는 하나, 이들 수지 역시 기판에 대한 접착성이 부족하고 에칭 내성이 부족하며 광흡수도 또한 여전히 높은 실정이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

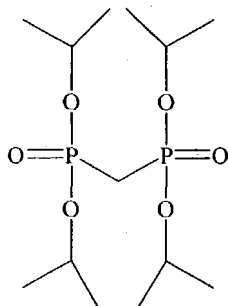
- <8> 이에, 본 발명에서는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 200nm 이하 파장에서 감광제의 흡광도를 낮출 수 있는 광흡수 저하제 및 이를 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

- <9> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 광흡수 저하제인 TIMD 및 이를 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.
- <10> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- <11> 본 발명에서는 우선, 200nm 이하 파장광에서 광흡수를 저하시킬 수 있는 하기 화학식 1의 TIMD 화합물을 제공한다.

<12> <화학식 1>

<13>



- <14> 또한, 본 발명에서는 상기 TIMD 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.

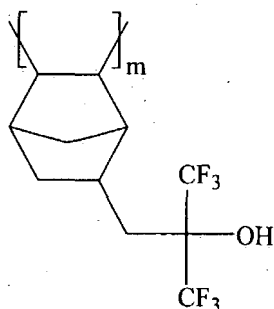
- <15> 상기 조성물에서, TIMD는 포토레지스트 조성물에 포함된 베이스 수지에 대하여 0.01~25 중량%의 양으로 포함되는 것이 바람직하고, 0.01~20 중량%의 양으로 포함되는 것이 더욱 바람직하다.

<16> 상기 조성물은 특히 157nm 파장 포토레지스트 공정에서 보다 유용하게 사용될 수 있으나, 이외에도 193nm 파장 등 200nm 이하 파장의 포토레지스트 공정에서 유용하게 사용될 수 있다.

<17> 구체적으로, 본 발명에서 사용할 수 있는 베이스 수지는 특별히 한정되지는 않는다. 하기 실시예 1 및 실시예 2에서 (i) 하기 화학식 2의 폴리(노르보넨헥사플루오로알코올) 또는 (ii) 화학식 3a 및 화학식 3b의 중합체의 블렌드 중합체와 같이 서로 다른 종류의 물질을 베이스 수지로 하는 포토레지스트 조성물에 본 발명의 광흡수 저하제를 첨가한 결과 모두 바람직한 결과가 얻어짐을 알 수 있었다.

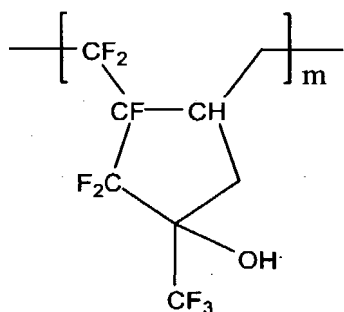
<18> <화학식 2>

<19>



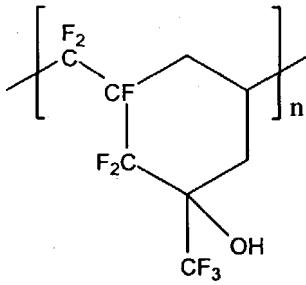
<20> <화학식 3a>

<21>



<22> <화학식 3b>

<23>



<24> 한편, 본 발명의 광흡수 저하제를 포함하는 조성물은 광산발생제를 포함하는 화학 증폭형 포토레지스트 조성물인 것이 바람직하고, 상기 광산발생제로는 공지 물질이 사용될 수 있다.

<25> 또한, 본 발명에서는 하기와 같은 단계를 포함하는 포토레지스트 패턴 형성방법을 제공한다:

<26> (a) 전술한 본 발명의 포토레지스트 조성물을 피식각층 상부에 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;

<27> (b) 상기 포토레지스트 막을 베이킹한 다음 노광하는 단계;

<28> (c) 상기 노광된 포토레지스트 막을 베이킹하는 단계; 및

<29> (d) 상기 결과물을 현상하여 패턴을 얻는 단계.

<30> 또한, 본 발명에서는 전술한 패턴 형성 방법을 이용하여 제조된 반도체 소자를 제공한다.

<31> 또한, 본 발명에서는 P=O 그룹을 포함하는 탄화수소 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물을 제공한다.

<32> 이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<33> 실시에 1. TIMD 첨가량에 따른 흡광도 변화(1)

<34> 157nm 파장용 포토레지스트 중합체인 상기 화학식 2의 폴리(노르보넨헥사플루오로알코올)에 첨가제인 TIMD를 0~20 중량%의 양으로 첨가시킨 경우의 광흡수도를 측정하여 하기 표 1 및 도 1에 나타내었다.

<35> <표 1>

TIMD 첨가량(%)	n (157.6nm)	k (157.6nm)	α (μm^{-1}) (157.6nm)	α_{10} (157.6nm)	α_{10} (193nm)
0	1.667	0.049	3.87	1.68	0.107
5	1.667	0.046	3.70	1.61	-
10	1.687	0.045	3.56	1.55	0.085
20	1.702	0.042	3.35	1.45	0.044

n: 굴절률
k: 광흡수계수
 α (μm^{-1}): 특정파장의 빛이 물질을 1 μm 통과할 때 나타내는 물질고유의 흡수도
 α_{10} : 흡수도

<37> 실시에 2. TIMD 첨가량에 따른 흡광도 변화(2)

<38> 157nm 파장용 포토레지스트 중합체인 상기 화학식 3a 및 화학식 3b의 블렌드 중합체에 첨가제인 TIMD를 0~20 중량%의 양으로 첨가시킨 경우의 광흡수도를 측정하여 하기 표 2 및 도 2에 나타내었다.

<39> <표 2>

<40>

TMD 첨가량(%)	n (157.6nm)	k (157.6nm)	α (μm^{-1}) (157.6nm)	α_{10} (157.6nm)	α_{10} (193nm)
0	1.553	0.019	1.52	0.66	0.139
5	1.580	0.012	0.99	0.43	-
10	1.573	0.013	0.99	0.43	0.098
15	1.591	0.011	0.88	0.38	-
20	1.612	0.011	0.88	0.38	0.053

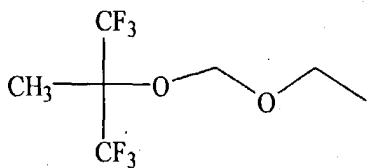
n: 굴절률
 k: 광흡수계수
 α (μm^{-1}): 특정파장의 빛이 물질을 1 μm 통과할 때 나타내는 물질고유의 흡수도
 α_{10} : 흡수도

<41> 비교예 1. 기타 첨가제를 사용한 경우의 흡광도 변화

<42> 첨가제로서 TMD 대신에 하기 화학식 4의 2-메틸-헥사플루오로 이소프로폭시 에톡시 메탄을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 실험을 수행하여 그 결과를 하기 표 3 및 도 1에 나타내었다.

<43> <화학식 4>

<44>



<45> <표 3>

<46>

첨가제 첨가량(%)	n (157.6nm)	k (157.6nm)	α (μm^{-1}) (157.6nm)	α_{10} (157.6nm)
0	1.668	0.049	3.87	1.68
5	1.665	0.047	3.74	1.62
10	1.666	0.047	3.74	1.63
20	1.666	0.046	3.66	1.59

n: 굴절률
 k: 광흡수계수
 α (μm^{-1}): 특정 파장의 빛이 물질을 1 μm 통과할 때 나타내는 물질고유의 흡수도
 α_{10} : 흡수도

<47> 상기 실시예 및 비교예의 결과에서 알 수 있는 바와 같이, TIMD는 종래에 감광제의 흡광도를 낮추기 위해 사용되어 오던 상기 화학식 4의 화합물에 비하여 같은 양을 첨가하였을 때 흡광도 (α_{10})의 감소량이 훨씬 컸으며, 서로 다른 종류의 포토레지스트 중합체에 대하여 모두 흡광도 감소 효과를 초래함을 알 수 있었다. 그리고, 157nm 파장의 광원 뿐 아니라 193nm 파장의 광원에서도 흡광도를 감소시키므로 157nm 파장의 VUV 광원 이외에 193nm 파장의 ArF 광원을 이용한 포토리소그래피 공정에서도 유용하게 사용될 수 있다.

<48> 한편, TIMD 화합물이 흡광도를 크게 감소시킬 수 있는 것은 TIMD 화합물 구조내에 존재하는 P=O 그룹에 의한 것으로 추정된다. 따라서, TIMD 이외에도 P=O 그룹이 존재하는 화합물을 포토레지스트 조성물에 첨가하면 TIMD를 첨가한 것과 유사한 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대되며, 따라서 일정량의 P=O 그룹이 포함된 조성물이라면 족하고, P=O 그룹의 위치에 구애받는 것이 아니다. 예를 들어 포토레지스트 조성물의 베이스 수지 자체에 P=O 그룹을 도입하거나 용해억제제에 P=O 그룹을 포함시키는 방법도 궁극적으로 감광제의 흡광도를 낮추는데 크게 기여할 수 있다.

【발명의 효과】

<49> 이상에서 살펴본 바와 같이, 통상의 화학증폭형 포토레지스트 조성물에 첨가제로서 TIMD 화합물을 일정량 첨가하면 포토레지스트 물질의 157nm 및 193nm 광원에 대한 흡광도가 매우 낮아짐을 알 수 있었다. 또한, TIMD 이외에도 P=0 그룹을 포함하는 화합물이 라면 TIMD와 유사한 효과를 나타낼 수 있으며, 포토레지스트 중합체 내에 직접 P=0 그룹을 도입하는 것에 의하여도 감광제의 흡광도를 크게 낮출 수 있을 것으로 기대된다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

200nm 이하 파장광에 대한 광흡수 저하제로서의 TIMD (테트라이소프로필 메틸렌 다이포스포네이트; tetraisopropyl methylene diphosphonate).

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 파장광은 157nm 또는 193nm 파장광인 것을 특징으로 하는 TIMD.

【청구항 3】

TIMD를 포함하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서,

상기 TIMD는 포토레지스트 조성물에 포함된 베이스 수지에 대하여 0.01~25 중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 5】

제 4 항에 있어서,

상기 TIMD는 포토레지스트 조성물에 포함된 베이스 수지에 대하여 0.01~20 중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 6】

제 3 항 내지 제 5 항 중의 어느 한 항에 있어서,

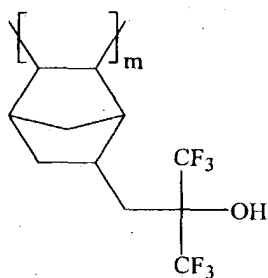
상기 포토레지스트 조성물은 공지의 157nm 광원용 또는 193nm 광원용 조성물에 TIMD가 첨가된 것임을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 7】

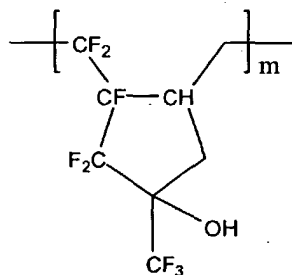
제 3 항에 있어서,

상기 포토레지스트 조성물은 (i) 하기 화학식 2의 폴리(노르보넨헥사플루오로알코올) 또는 (ii) 화학식 3a 및 화학식 3b의 중합체의 블렌드 중합체를 베이스 수지로 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

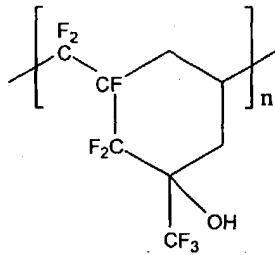
<화학식 2>



<화학식 3a>



<화학식 3b>



【청구항 8】

제 7 항에 있어서,

상기 조성물은 광산발생제를 포함하는 화학증폭형 포토레지스트 조성물인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 조성물.

【청구항 9】

(a) 제 3 항 기재의 포토레지스트 조성물을 피식각층 상부에 도포하여 포토레지스트 막을 형성하는 단계;

(b) 상기 포토레지스트 막을 베이킹한 다음 노광하는 단계;

(c) 상기 노광된 포토레지스트 막을 베이킹하는 단계; 및

(d) 상기 결과물을 현상하여 패턴을 얻는 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

【청구항 10】

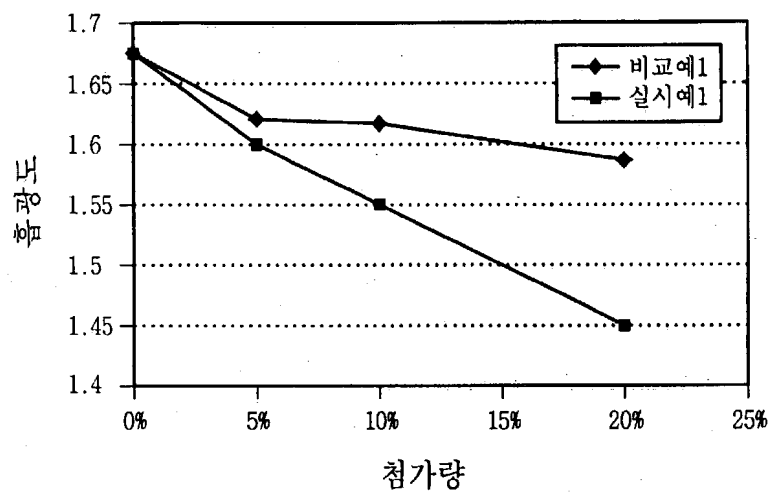
제 9 항 기재의 방법에 의해 제조된 반도체 소자.

【청구항 11】

P=O 그룹을 포함하는 탄화수소 화합물을 포함하는 포토레지스트 조성물.

【도면】

【도 1】



【도 2】

